

Rec'd PCT 19 JUL 2004

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

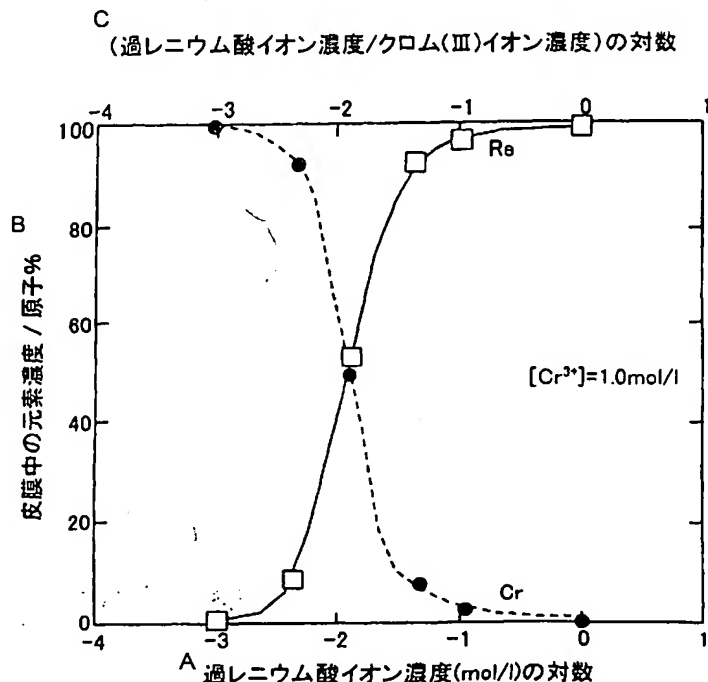
(10) 国際公開番号  
WO 03/062500 A1

- (51) 国際特許分類: C25D 3/56 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 株式会社荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-8510 東京都 大田区 羽田旭町 1-1-1 Tokyo (JP). 札幌エレクトロプレイティング工業株式会社 (SAPPORO ELECTROPLATING INDUSTRIAL CO.,LTD) [JP/JP]; 〒060-0833 北海道 札幌市 西区 発寒 1 3 条 1 2 丁目 2-1 5 Hokkaido (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/00353
- (22) 国際出願日: 2003 年 1 月 17 日 (17.01.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |              |                              |    |   |
|--------------|------------------------------|----|---|
| 特願2002-10693 | 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) | JP | (72) 発明者; および   |
| 特願2002-10723 | 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) | JP | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫 (MARIITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市 北区 新琴似 1 条 9 丁目 7-8 Hokkaido (JP). 林 重成 (HAYASHI, Shigenari) [JP/JP]; 〒060-0042 北 |
| 特願2002-10764 | 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) | JP |   |
| 特願2002-10787 | 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002) | JP |   |

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING Re COATING FILM OR Re-Cr ALLOY COATING FILM THROUGH ELECTROPLATING

(54) 発明の名称: 電解めっきによる Re-Cr 合金又は Re 皮膜の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a Re coating film or a Re-Cr alloy coating film through electroplating, wherein a Re-Cr alloy coating film having an atomic composition of 0 % < Re < 98 % and the balanced amount of Cr and inevitable impurities, a Re-Cr alloy coating film containing Re in an amount of 98 % or more and Cr and inevitable impurities in the balanced amount, a Re-Cr-Ni alloy coating film containing Re in an amount of not less than 50 % and less than 98 %, Cr in an amount of not less than 2 % and less than 45 % and Ni and inevitable impurities in the balanced amount, or the like is formed by the use of an electrolytic-plating bath comprising an aqueous solution containing a perrhenate ion and a chromium (III) ion. The formation of a coating film of a Re-Cr alloy, Re or a Re-Cr-Ni alloy being used as a corrosion-resistant alloy coating film for a member of a high temperature device through an electroplating using an aqueous solution has allowed the impartation of high heat resistance and corrosion resistance also to a member of a device having a complicated shape, with ease and at a low cost.

A...LOG OF PERRHENATE ION CONCENTRATION (mol/l)  
B...ELEMENT CONCENTRATION IN COATING FILM/ATOMIC %  
C...LOG OF (PERRHENATE ION CONCENTRATION/CHROMIUM(III) ION CONCENTRATION)

[続葉有]

WO 03/062500 A1



北海道 札幌市 中央区大通西 18 丁目 1-36 イン  
フィニート大通 801 Hokkaido (JP). 吉岡 隆幸  
(YOSHIOKA, Takayuki) [JP/JP]; 〒238-0313 神奈川県  
横須賀市 武 3 丁目 11-14 ハイツヤマト 201  
Kanagawa (JP). 八畝 浩 (YAKUWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒  
251-0862 神奈川県 藤沢市 稲荷 1-10-19-401  
Kanagawa (JP). 相馬 道明 (SOUMA, Michiaki) [JP/JP];  
〒063-0826 北海道 札幌市 西区発寒 6 条 5-2-21  
コーポ 6 条 201 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈  
川県 横浜市 磯子区中原 4-26-32-211 西 特  
許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,

OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI  
特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

#### (57) 要約:

過レニウム酸イオンとクロム(Ⅲ)イオンを含む水溶液からなる電解めっき浴を  
用いて原子組成で  $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りが Cr である Re-Cr  
合金皮膜、Re が 98% 以上、残りを Cr 及び不可避免的な不純物とする Re 皮膜、又は Re が  
50% 以上 98% 未満、Cr が 2% 以上 45% 未満、不可避免的な不純物を除いて残りを Ni とする  
Re-Cr-Ni 合金皮膜などを形成する。

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられる Re-Cr 合金、Re、又は Re-Cr-Ni  
合金を、水溶液電解めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材  
に対しても、簡便に、かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

## 明 細 書

## 1 電解めっきによるRe-Cr合金又はRe皮膜の形成方法

## 技術分野

本発明は、高温装置部材用の耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金又はRe  
5 皮膜の形成方法に関わる。

## 背景技術

ジェットエンジンやガスタービンのブレードなどに用いられるNi基超合金基材  
は耐酸化性や耐腐食性が強く求められる。このため、表面にAl等の拡散処理を行  
い、例えば、 $Al_2O_3$ 皮膜を施して高温耐酸化性を得ている。しかし、その性能は  
10 十分ではなく、基材にPtなどを用いた拡散バリエーを設けるなどの手段が開発さ  
れている。この拡散バリエー層としてReを用いると耐高温腐食性を向上させるこ  
とができる。また、Reは、熱衝撃耐力(thermal shock resistance)に優れ、ロケ  
ットエンジンの燃焼器などの各種燃焼器や高温用ノズルなどの高温部材として使  
15 用されている。これまで、Re皮膜やRe合金皮膜の形成方法としては下記のような  
ものが知られている。

## (1) スパッタ法又は物理蒸着法

膜厚や組成の制御が容易である一方、①基材の大きさや形状に制限が多い、②  
装置が大掛かりで、操作も複雑である、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成される、  
20 などの問題点を持つ。

1 (2) 溶射法

①欠陥の多い皮膜が形成される、②薄い膜(10 $\mu$ m以下)の形成に不向きである、  
③歩留まりが悪く不経済である、などの問題点を持つ。

(3) Re合金の電解めっき方法

5 Re含有量が最高で50重量%(原子組成ではより低い割合となる)のNi-Co-Re合金  
皮膜、Ni-Cr-Re合金皮膜(例えば、特許文献1, 2)やRe含有量が最高で85重量  
%(63原子%)の電気接点用のRe-Ni合金の皮膜(例えば、特許文献3)などが知られて  
いるが、いずれもめっき皮膜中のReの含有量が低い。

特許文献1 特開平9-302495号公報

10 特許文献2 特開平9-302496号公報

特許文献3 特開昭54-93453号公報

発明の開示

本発明は、スパッタ法や物理蒸着法などでは解決できない複雑形状への施工を  
15 可能にすると共に、溶射法では解決できない薄膜施工、及び、両者と比較して安  
価に、かつ簡便にRe-Cr合金又はRe皮膜を電解めっきで形成する方法を提供する。

本発明者らは、第一に、浴中の過レニウム酸イオンとクロム(Ⅲ)イオンを制御  
し、また、いくつかの有効なイオンを含ませることで、めっき皮膜組成を自由に  
制御可能なRe-Cr合金皮膜の電解めっき方法を開発した。

20 すなわち、本発明は、(1) ; 過レニウム酸イオンを0.0001mol/L以上2.0mol/  
L未満、クロム(Ⅲ)イオンを0.001mol/Lより多く10.0mol/L以下含有し、かつ、め  
っき浴中の過レニウム酸イオンのクロム(Ⅲ)イオンに対するモル比が0.001より多

1 　く0.1未満であり、めっき浴のpHが0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするRe-Cr合金の電解めっき方法であり、これによって、原子組成が $0 < \text{Re} < 98\%$ の範囲で、皮膜組成を自由に制御することが可能となる。

5 　過レニウム酸イオンが0.0001mol/L未満では、めっき皮膜中にReは含まれず、2.0mol/Lより多いとめっき皮膜中にCrが含まれなくなる。また、クロム(Ⅲ)イオンが、0.001mol/L以下では、めっき皮膜中にCrが含まれず、10.0mol/Lより多いと不溶性物質を生じて液の流動性が損なわれる。また、めっき浴中の過レニウム酸イオンのクロム(Ⅲ)イオンに対するモル比が0.1以上では、めっき皮膜中にCrがほ  
10 　んど含まれなくなる。モル比を0.001以下にすると、めっき皮膜中にReが実質上含まれなくなる。したがって、過レニウム酸イオンを0.0001mol/L以上2.0mol/L未満、クロム(Ⅲ)イオンを0.001mol/Lより多く10.0mol/L以下、かつ、これらのイオンの比を0.001より多く0.1未満に限定した。

　また、本発明者らは、第二に、浴中に、適当な種類及び濃度のアルカリ又はアルカリ土類金属イオンを含ませることで、過レニウム酸イオンの活量を制御できることを見出した。それによって、皮膜組成を自由に制御可能なRe-Cr合金皮膜の電解めっき方法を開発した。

　すなわち、本発明は、(2)；過レニウム酸イオンを0.0001mol/L以上2.0mol/L未満、クロム(Ⅲ)イオンを0.001mol/Lより多く10.0mol/L以下、かつ、カリウム、  
20 　ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオンを0.001mol/L以上10.0mol/L以下含有し、pHが0～8、液温が10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするRe-Cr合金

1 の電解めっき方法であり、これによって、原子組成が $0 < \text{Re} < 98\%$ の範囲で、皮膜組成を自由に制御することが可能となる。

過レニウム酸イオンが $0.0001\text{mol/L}$ 未満では、めっき皮膜中にReは含まれず、 $2.0\text{mol/L}$ より多いとめっき皮膜中にCrが含まれなくなる。また、クロム(III)イオン  
5 が、 $0.001\text{mol/L}$ 以下では、めっき皮膜中にCrが含まれず、 $10.0\text{mol/L}$ より多いと不溶性物質を生じて液の流動性が損なわれる。

さらに、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオン濃度が $0.001\text{mol/L}$ 未満では、 $\text{ReO}_4^-$ の活量抑制の効果が小さく、 $10.0\text{mol/L}$ より多くしても効果はそれ以上大きく  
10 ならない。したがって、過レニウム酸イオンを $0.0001\text{mol/L}$ 以上 $2.0\text{mol/L}$ 未満、クロム(III)イオンを $0.001\text{mol/L}$ より多く $10.0\text{mol/L}$ 以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオン濃度を $0.001\text{mol/L}$ 以上 $10.0\text{mol/L}$ 以下に限定した。

また、本発明は、(3) ; 形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする上記(1)又は(2)の電解めっき方法であり、これによって、被めっき材に、基材の種類及び目的に応じた機能を付与することが可能となる。  
15

また、本発明者らは、第三に、遷移金属イオンとして過レニウム酸イオンのみを含む浴からReはほとんど電解析出しないが、過レニウム酸イオンと $\text{Cr}^{3+}$ イオン  
20 が共存する浴からは、浴中の過レニウム酸イオンと他の金属イオンの濃度比、及び浴のpHを制御することによって、Crはほとんど電解析出せずに、98原子%以上の純度のReのみが電解析出することを見出した。

すなわち、本発明は、（４）；過レニウム酸イオンを0.001mol/L以上2.0mol/L以下、クロム（Ⅲ）イオンを0.01mol/L以上10.0mol/L以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンの、クロム（Ⅲ）イオンに対するモル比が0.1以上である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするReの電解めっき方法であり、これによって、98原子%以上の純度のReを電解析出させることが可能となる。

過レニウム酸イオンが0.001mol/L未満では、めっき皮膜中のRe濃度が低く、2.0mol/Lより多いと不溶性物質を生成してしまう。また、 $\text{Cr}^{3+}$ イオン濃度が0.01mol/L未満では、Reの電解析出効率が著しく低く、10.0mol/Lより多いと不溶性物質を生じてしまう。したがって、過レニウム酸イオンを0.001mol/L以上2.0mol/L以下、 $\text{Cr}^{3+}$ イオン濃度を0.001mol/L以上10.0mol/L以下に限定した。

また、本発明は、（５）；形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上、残りをCr及び不可避免的な不純物とすることを特徴とする上記（４）の電解めっき方法であり、これによって、被めっき材に、基材の種類及び目的に応じた機能を付与することが可能となる。

また、本発明は、（６）；めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1当量以上15.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする上記（１）～（５）のいずれかの電解めっき方法であり、これによって、皮膜組成の制御が容易になる。有機酸の種類及び濃度を特定することによって、より正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、15.0当量より多いと不溶性物質を生じ、液の流動性を損なう。したがって、有機酸濃度は0.1当量以上15.0当量以下に限定した。

さらに、本発明者らは、第四に、浴中の過レニウム酸イオン、クロム（Ⅲ）イオ

1       ン及びニッケル(II)イオン濃度を制御し、また、いくつかの有効な化学種を含ませることで、Re-Cr合金にさらにNiを含有する耐熱耐食性皮膜として有効な組成を持つRe-Cr-Ni合金皮膜の電解めっき技術を開発した。

すなわち、本発明は、(7) ; 過レニウム酸イオンを0.01mol/L以上2.0mol/L以下、クロム(III)イオンを0.8mol/Lより多く4.0mol/L以下、ニッケル(II)イオンを0.0001mol/L以上0.2mol/L以下含有し、pHが、0~8、液温が、10~80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とするRe-Cr-Ni合金の電解めっき方法であり、これによって、耐熱耐食性合金皮膜となるRe-Cr-Ni合金のめっきが可能となる。

10       過レニウム酸イオンが0.001mol/L未満では、めっき皮膜中にReは含まれず、2.0mol/Lより多いとめっき皮膜中にCrが含まれなくなる。一方、クロム(III)イオンが、0.8mol/L以下では、めっき皮膜中にCrが含まれず、4.0mol/Lより多いと不溶性物質を生じて液の流動性が損なわれる。また、ニッケル(II)イオンが0.0001mol/L未満ではNiが、0.2mol/Lより多いとCrがめっき皮膜中に含まれなくなる。したがって、過レニウム酸イオンを0.01mol/L以上2.0mol/L以下、クロム(III)イオンを0.8mol/Lより多く4.0mol/L以下、ニッケル(II)イオンを0.0001mol/L以上0.2mol/L以下に限定した。

また、本発明は、(8) ; めっき浴中のクロム(III)イオンのニッケル(II)イオンに対するモル比が2以上であることを特徴とする上記(7)の電解めっき方法であり、これによって、めっき皮膜中にCrとNiを適量含ませることが可能となる。これが2未満ではめっき皮膜中にNiが多く含まれ、Cr含有量が不十分となる。

また、本発明は、(9) ; 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが50%



1 以上98%未満、Crが2%以上45%未満、不可避免的な不純物を除いて残りをNiとすることを特徴とする上記（7）又は（8）の電解めっき方法であり、これによって、基材及び目的に応じた機能を付与することが可能となる。

また、本発明は、（10）；めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1当量以上  
5 5.0当量以下の濃度の有機酸及び/又はホウ酸を含有する上記（7）～（9）のいずれかの電解めっき方法であり、これによって、正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸の種類及び濃度を特定することによって、より正確に皮膜組成の制御を可能とする。有機酸濃度が、全金属イオン濃度に対して0.1当量未満であると十分な効果は得られず、5.0当量より多いと不溶性物を生じ、液の流動性を損なう。

10 したがって、有機酸濃度は0.1当量以上5.0当量以下に限定した。

上記の（5）又は（10）において、めっき浴に含有する有機酸は、ヒドロキシカルボン酸、カルボン酸及びアミノ酸が選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。ヒドロキシカルボン酸は、乳酸、ヒドロキシ酪酸、グリコール酸、マンデル酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、クエン酸又はこれらの可溶性塩から  
15 選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。カルボン酸は、ギ酸、プロピオン酸、酢酸、シュウ酸、アクリル酸、マロン酸、エチレンジアミン4酢酸又はこれらの可溶性塩から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。アミノ酸は、グリシン、アラニン、プロリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、セリン、システイン、アスパラギン、グルタミン、チロシンから選ばれた少なくとも  
20 とも1種であることが好ましい。

上記の（1）、（2）、（4）、（7）の各めっき浴のpHは0～8が好ましい。これらによって、被覆力（covering power）が高く、組成が均一なめっき皮膜が

1 得られる。pHが0未満ではめっきの被覆力が低下し、8より大きいと不溶性物質が多く液の流動性が損なわれる。また、めっきが行われる液温は10～80℃が好ましい。10℃より低いと電解析出効率が著しく低下し、80℃より高いと被覆力が低下する。より好ましくは、浴のpHが2～5、めっきが行われる温度が20～40℃である。

5 また、本発明は、(11) ; 0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のアンモニウムイオン及び/又は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のホウ酸を含有することを特徴とする上記(1)～(10)のいずれかの電解めっき方法であり、これらの物質の添加によって、浴を安定化し、厚さの均一な皮膜形成を可能とする。アンモニウムイオン又はホウ酸が、0.0001mol/L未満ではめっき斑が生じ、5.0mol/Lより多いと不  
10 溶性物質を生じ、液の流動性を損なう。したがって、アンモニウムイオン及びホウ酸は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下に限定した。

また、本発明は、(12) ; めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の臭素イオンを含有することを特徴とする上記(1)～(11)のいずれかの電解めっき方法であり、これによって、有毒な塩素ガスの発生を抑制する。臭素イオン濃  
15 度が、0.0001mol/L未満では効果がみられず、5.0mol/Lより大きいとBrを主成分とするガスを発生してしまうため、臭素イオン濃度は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下に限定した。

また、本発明は、(13) ; めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の硫酸イオン、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の塩化物イオン、0.0001mol/L以上5.0mol  
20 /L以下のリチウムイオン、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のナトリウムイオン及び/又は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のカリウムイオンを含有することを特徴とする上記(1)～(12)のいずれかの電解めっき方法であり、これらの物質の添

1 加によって、液間電圧の低下、及びめっきの被覆力向上が可能となると共に、安  
定した皮膜組成を得ることができる。上記のイオンが0.0001mol/L未満では、これ  
らの効果は不十分であり、5.0mol/Lより多いと不溶性物質を生じ、液の流動性を  
5 損なう。したがって、これらのイオン濃度は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下に限定  
した。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1～5及び比較例1のめっき皮膜組成とめっき浴中の $\text{ReO}_4^-$   
と $\text{Cr}^{3+}$ のモル濃度及びモル濃度比の関係を示すグラフである。第2図は、実施例  
10 9～12のめっき皮膜組成とめっき浴中の $\text{Cr}^{3+}$ のモル濃度の関係を示すグラフであ  
る。第3図は、実施例13～15のめっき皮膜組成とめっき浴中の $\text{ReO}_4^-$ と $\text{Cr}^{3+}$ の  
モル濃度及びモル濃度比の関係を示すグラフである。第4図は、実施例16～1  
9及び比較例2のめっき皮膜組成とめっき浴中の $\text{ReO}_4^-$ 濃度及び $\text{ReO}_4^-/\text{Cr}^{3+}$ 濃度比  
の関係を示すグラフである。

15 発明を実施するための最良の形態

#### 実施例1

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、塩化クロムを用いて $\text{Cr}^{3+}$   
濃度を1.0mol/L、 $\text{ReO}_4^-$ を0.005mol/Lとし、 $\text{ReO}_4^-$ イオンと $\text{Cr}^{3+}$ イオン以外として、  
20 酢酸：1.5mol/L、塩化アンモニウム：0.5mol/L、臭化カリウム：0.5mol/Lを添加  
した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで4に調整し、液温は35℃とし、  
電流密度100mA/cm<sup>2</sup>で電解めっきを行った。

## 実施例 2

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>を0.01mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

## 実施例 3

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>を0.05mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

## 実施例 4

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>を0.1mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

## 実施例 5

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>を1.0mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

## 比較例 1

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>を0.001mol/Lとした以外は実施例 1 と同じ条件で電解めっきを行った。

第 1 図に、実施例 1 ～ 5 と比較例 1 のめっき皮膜組成と、めっき浴中のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>のモル濃度及びCr<sup>3+</sup>イオンとのモル濃度比の関係を示す。これより、比較例 1 のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>が0.001mol/Lの浴からめっきされた皮膜は100%Crであるが、実施例 1 の0.005mol/Lでは約10原子%Re-90原子%Crとなり、ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオン濃度が増すにしたがつて、第 1 図に示すように、皮膜中のRe濃度が増す。そして、実施例 4 のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>が0.1mol/Lの浴からめっきされた皮膜は98原子%Re-2原子%Crとなる。

## 実施例 6

めっき液は、Cr<sup>3+</sup>濃度を0.4mol/L、ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 0.005mol/L、ギ酸 : 1.0mol/L、塩化アンモニウム : 1.0mol/L、臭化カリウム : 0.1mol/L、ホウ酸 : 0.8mol/Lを添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで3に調整し、室温で電解めっきした。その他の条件は実施例 1 と同様とした。めっき後の電極表面には、90原子%Re-10原子%Cr合金皮膜が得られた。

## 実施例 7

めっき液は、 $\text{Cr}^{3+}$ 濃度を0.4mol/L、 $\text{ReO}_4^-$  : 0.0075mol/L、ギ酸 : 1.0mol/L、塩化アンモニウム : 1.0mol/L、臭化カリウム : 0.1mol/L、ホウ酸 : 0.8mol/Lを添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで3に調整し、室温で電解めっきした。その他の条件は実施例 1 と同様とした。めっき後の電極表面には、90原子% Re-10原子%Cr合金皮膜が得られた。

## 実施例 8

めっき液は、 $\text{Cr}^{3+}$ 濃度を0.4mol/L、 $\text{ReO}_4^-$  : 0.01mol/L、ギ酸 : 1.0mol/L、塩化アンモニウム : 1.0mol/L、臭化カリウム : 0.1mol/L、ホウ酸 : 0.8mol/Lを添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで3に調整し、室温で電解めっきした。その他の条件は実施例 1 と同様とした。めっき後の電極表面には、93原子% Re-7原子%Cr合金皮膜が得られた。

## 実施例 9

基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、塩化クロムを用いて、 $\text{Cr}^{3+}$ 濃度を0.1mol/L、 $\text{ReO}_4^-$ が0.01mol/Lとし、 $\text{ReO}_4^-$ イオンと $\text{Cr}^{3+}$ イオン以外として、酢酸 : 1.5mol/L、塩化アンモニウム : 0.5mol/L、臭化カリウム : 0.5mol/Lを添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで4に調整し、液温は35℃とし、電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>で電解めっきを行った。

## 実施例 10

$\text{ReO}_4^-$ 濃度を0.1mol/Lとした以外は実施例 9 と同じ条件で電解めっきした。

## 実施例 11

$\text{ReO}_4^-$ 濃度を0.0001mol/Lとした以外は実施例 9 と同じ条件で電解めっきした。

# 1 実施例 1 2

ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度を0.005mol/Lとした以外は実施例 9 と同じ条件で電解めっきした。

第 2 図に、実施例 9 ～ 1 2 のめっき皮膜組成と、めっき浴中のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>のモル濃度及びCr<sup>3+</sup>イオンとのモル濃度比の関係を示す。これより、Cr<sup>3+</sup>濃度が0.1mol/Lの浴では、実施例 1 1 のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>が0.0001mol/Lでは、めっき皮膜組成は約55原子% Re-45原子%Crとなり、実施例 1 2 のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>が0.005mol/Lでは、約92原子%Re-8原子%Crとなる。そして、実施例 9 及び実施例 1 0 のReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度が0.01mol/L以上(ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>濃度/ Cr<sup>3+</sup>濃度 $\geq$ 0.1)で98原子%以上の純度のReとなる。

# 実施例 1 3

1 0 基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、K<sup>+</sup>イオン濃度を1.0mol/Lとし、K<sup>+</sup>以外の浴成分として、ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 0.1mol/L、Cr<sup>3+</sup> : 0.5mol/L、酢酸 : 1.5mol/L、塩化アンモニウム : 0.5mol/L、臭化アンモニウム : 0.5mol/Lを添加した水溶液からなるめっき浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで4に調整し、液温は35℃とし、電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>で電解めっきを行った。

# 1 5 実施例 1 4

K<sup>+</sup>イオン濃度を2.0mol/Lとした以外は実施例 1 3 と同じ条件で電解めっきした。

# 実施例 1 5

K<sup>+</sup>イオン濃度を0mol/Lとした以外は実施例 1 3 と同じ条件で電解めっきした。

第 3 図に、実施例 1 3 ～ 1 5 のめっき皮膜組成と、めっき浴中のK<sup>+</sup>濃度の関係を示す。これより、K<sup>+</sup>が多くなるにしたがって、第 3 図に示すように、めっき皮膜中のRe濃度が低下する様子が分かる。

# 実施例 1 6

- 1 基材として銅板を脱脂洗浄して用いた。めっき液は、塩化クロムを用いて、  
Cr<sup>3+</sup>濃度を1.0mol/Lとし、Cr<sup>3+</sup>イオン以外としては、過レニウム酸イオン：0.15m  
ol/L、Ni<sup>2+</sup>：0.1mol/L、 $\alpha$ -アミノ $\beta$ -ヒドロキシ酪酸：1.5mol/L、グリシン：1.  
0mol/Lを添加した浴を用いた。pHは硫酸と水酸化ナトリウムで3に調整し、液温は  
5 50℃とし、電流密度は100mA/cm<sup>2</sup>で電解めっきを行った。

#### 実施例 1 7

Cr<sup>3+</sup>濃度を2.0mol/Lとした以外は実施例 1 6 と同じ条件で電解めっきを行った。

#### 実施例 1 8

Cr<sup>3+</sup>濃度を3.0mol/Lとした以外は実施例 1 6 と同じ条件で電解めっきを行った。

#### 1 0 実施例 1 9

Cr<sup>3+</sup>濃度を3.8mol/Lとした以外は実施例 1 6 と同じ条件で電解めっきを行った。

#### 比較例 2

Cr<sup>3+</sup>濃度を0.7mol/Lとした以外は実施例 1 6 と同じ条件で電解めっきを行った。

- 第4図に、実施例 1 6 ～ 1 9 及び比較例 2 のめっき皮膜組成と、めっき浴中の  
1 5 Cr<sup>3+</sup>イオン濃度の関係を示す。これより、比較例 2 のCr<sup>3+</sup>が0.7mol/Lの浴から電  
解めっきされた皮膜は89原子%Re-11原子%Niであるが、実施例 1 6 のCr<sup>3+</sup>が1.0  
mol/Lでは65原子%Re-20原子%Ni-15原子%Crとなり、Cr<sup>3+</sup>イオン濃度が大きく  
なるにしたがって皮膜中のCr濃度も大きくなることが分かる。

#### 実施例 2 0

- 2 0 Cr<sup>3+</sup>濃度を1.5mol/Lとし、Cr<sup>3+</sup>以外としては、過レニウム酸イオン：0.15mol/L、  
Ni<sup>2+</sup>：0.1mol/L、セリン：1.0mol/L、クエン酸：0.5mol/Lを添加した浴を用いた。  
浴のpH、温度、電流密度等は実施例 1 6 と同様とした。めっき後の電極表面には、

1 60原子%Re-20原子%Cr-20原子%Ni合金皮膜が得られた。

#### 実施例 2 1

Cr<sup>3+</sup>濃度を1.0mol/Lとし、Cr<sup>3+</sup>以外としては、過レニウム酸イオン：0.15mol/L、  
Ni<sup>2+</sup>：0.1mol/L、グリシン：1.0mol/Lを添加した浴を用いた。浴のpH、温度、電  
5 流密度等は実施例 1 6 と同様とした。めっき後の電極表面には、80原子%Re-15  
原子%Cr-5原子%Ni合金皮膜が得られた。

#### 産業上の利用可能性

高温装置部材用耐食合金皮膜などに用いられるRe-Cr合金又はReを、水溶液電解  
1 0 めっきによって形成できることで、複雑形状を持つ装置部材に対しても、簡便に、  
かつ安価に耐熱・耐食性を付与することが可能となる。

1 5

2 0



## 1 請 求 の 範 囲

1. 過レニウム酸イオンを0.0001mol/L以上2.0mol/L未満、クロム(Ⅲ)イオンを0.001mol/Lより多く10.0mol/L以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンのクロム(Ⅲ)イオンに対するモル比が0.001より多く0.1未満であり、めっき浴のpHが0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

2. 過レニウム酸イオンを0.0001mol/L以上2.0mol/L未満、クロム(Ⅲ)イオンを0.001mol/Lより多く10.0mol/L以下、かつ、カリウム、ルビジウム、セシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムから選ばれる少なくとも1種以上のイオンを0.001mol/L以上10.0mol/L以下含有し、pHが0～8、液温が10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

3. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成で $0\% < \text{Re} < 98\%$ 、不可避免的な不純物を除いて残りがCrであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜の形成方法。

4. 過レニウム酸イオンを0.001mol/L以上2.0mol/L以下、クロム(Ⅲ)イオンを0.01mol/L以上10.0mol/L以下含有し、かつ、めっき浴中の過レニウム酸イオンの、クロム(Ⅲ)イオンに対するモル比が0.1以上であり、pHが、0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe皮膜の形成方法。

5. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが98%以上、残りをCr及び不可

- 1 避的な不純物とすることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の電解めっきによるRe皮膜の形成方法。
6. めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1当量以上15.0当量以下の濃度の有機酸を含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の電解めっきによるRe-Cr合金又はRe皮膜の形成方法。
- 5 7. 過レニウム酸イオンを0.01mol/L以上2.0mol/L以下、クロム(Ⅲ)イオンを0.8mol/Lより多く4.0mol/L以下、ニッケル(Ⅱ)イオンを0.0001mol/L以上0.2mol/L以下含有し、pHが、0～8、液温が、10～80℃である水溶液からなるめっき浴を用いることを特徴とする電解めっきによるRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。
- 1 0 8. めっき浴中のクロム(Ⅲ)イオンのニッケル(Ⅱ)イオンに対するモル比が2以上であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の電解めっきによるRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。
9. 形成される合金皮膜の組成が、原子組成でReが50%以上98%未満、Crが2%以上45%未満、不可避免的な不純物を除いて残りをNiとすることを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項に記載の電解めっきによるRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。
- 1 5 1 0. めっき浴が、全金属イオン濃度に対して0.1以上5.0当量以下の濃度の有機酸及び/又はホウ酸を含有することを特徴とする請求の範囲第7項～第9項のいずれかに記載の電解めっきによるRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。
- 1 1. めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のアンモニウムイオン及び/又は0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のホウ酸を含有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第10項のいずれかに記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜、Re皮膜、又はRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。
- 2 0

1 1 2. めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の臭素イオンを含有することを  
特徴とする請求の範囲第1項乃至第11項のいずれかに記載の電解めっきによる  
Re-Cr合金皮膜、Re皮膜、又はRe-Cr-Ni合金皮膜の形成方法。

5 1 3. めっき浴が、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下の硫酸イオン、0.0001mol/L以  
上5.0mol/L以下の塩化物イオン、0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のリチウムイオン、  
0.0001mol/L以上5.0mol/L以下のナトリウムイオン及び/又は0.0001mol/L以上5.0  
mol/L以下のカリウムイオンを含有することを特徴とする請求の範囲第1項乃至第  
1 2項のいずれかに記載の電解めっきによるRe-Cr合金皮膜、Re皮膜、又はRe-Cr  
-Ni合金皮膜の形成方法。

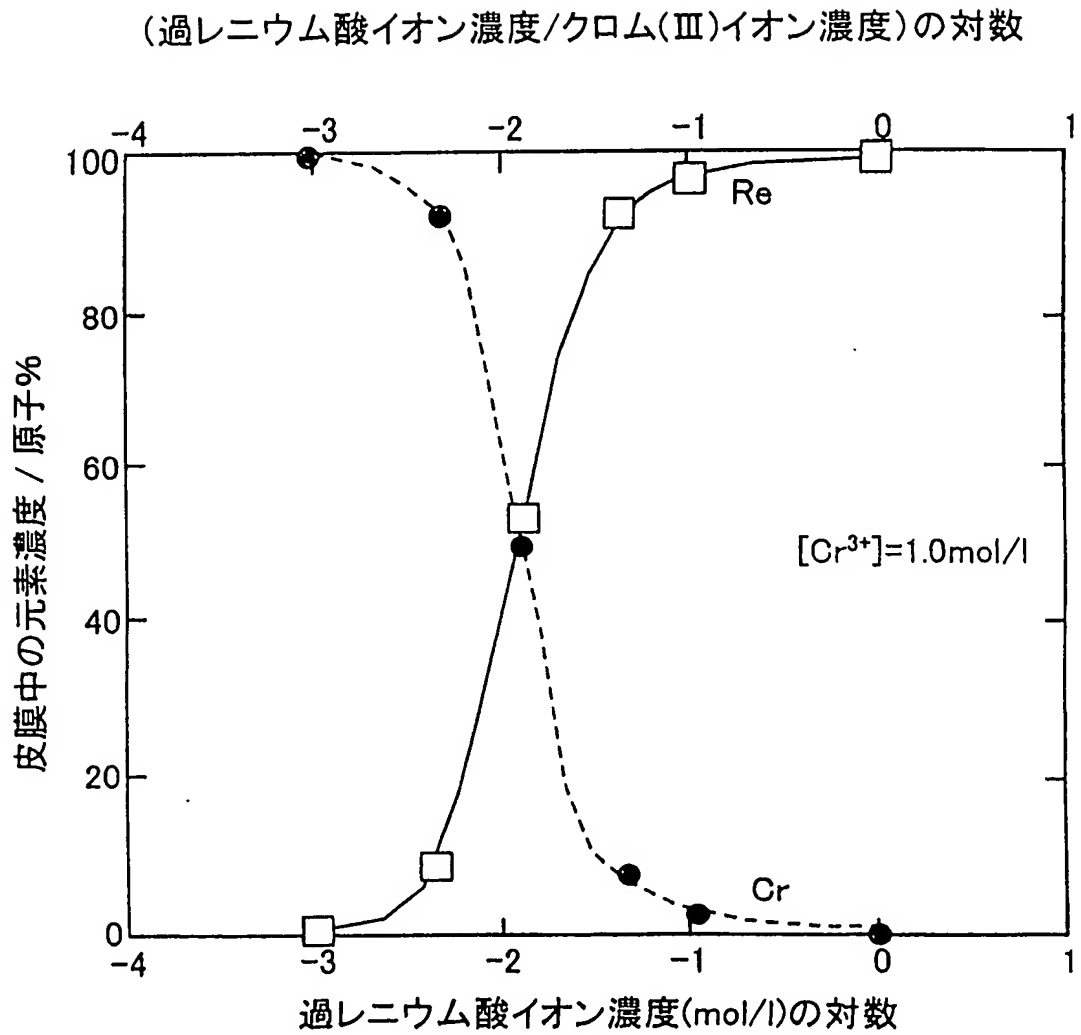
1 0

1 5

2 0

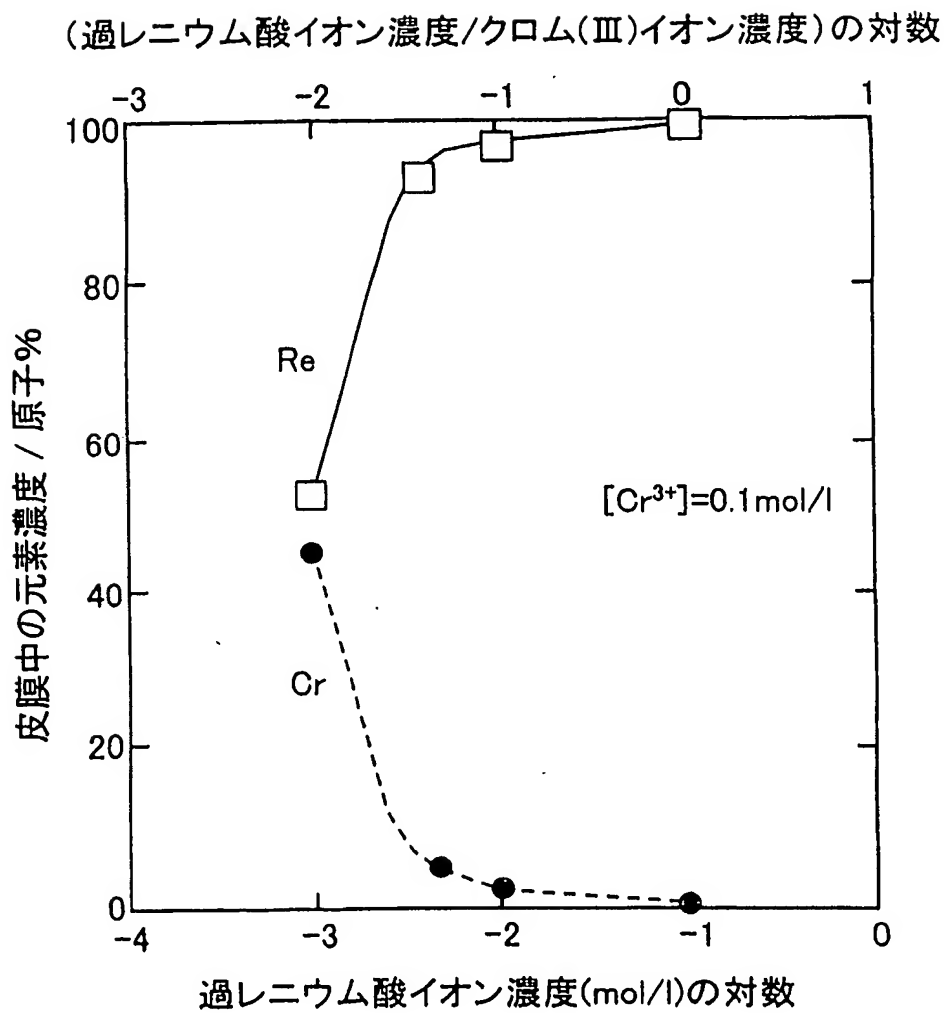
1/4

第1図



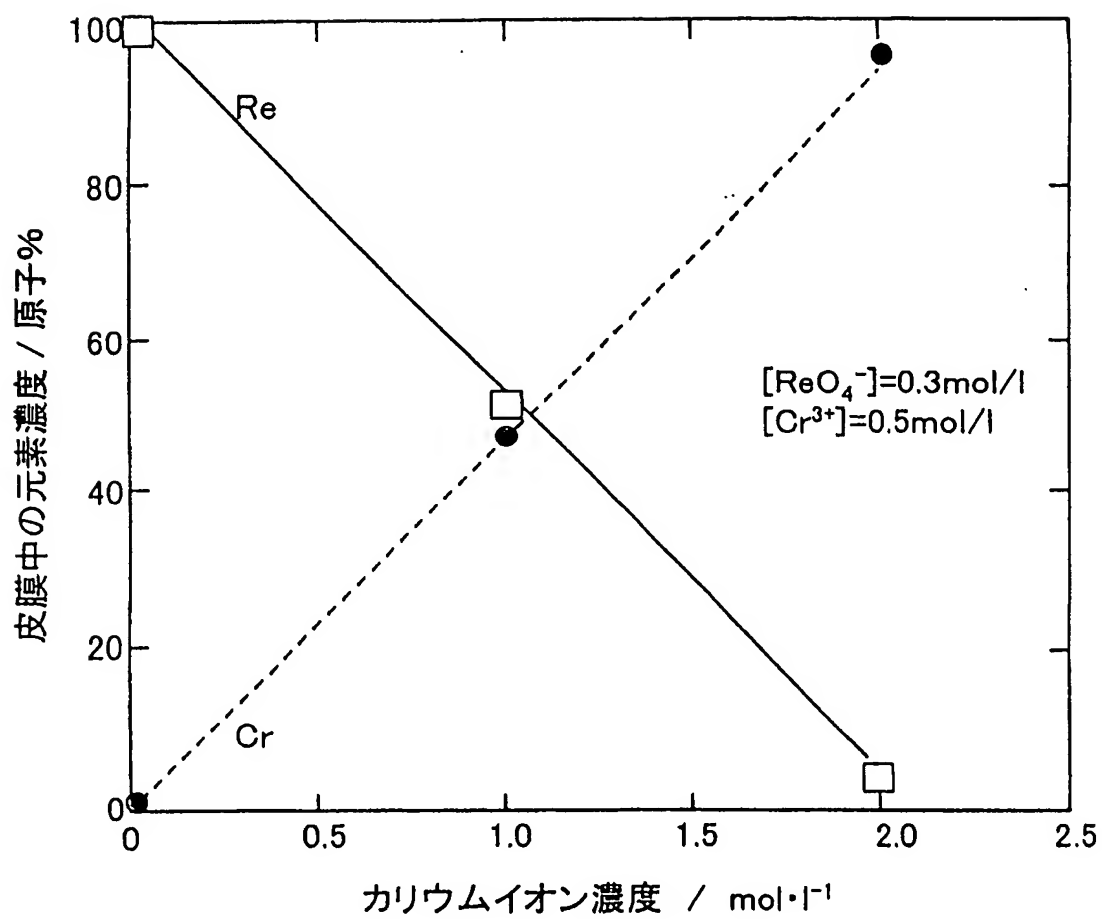
2/4

第2図



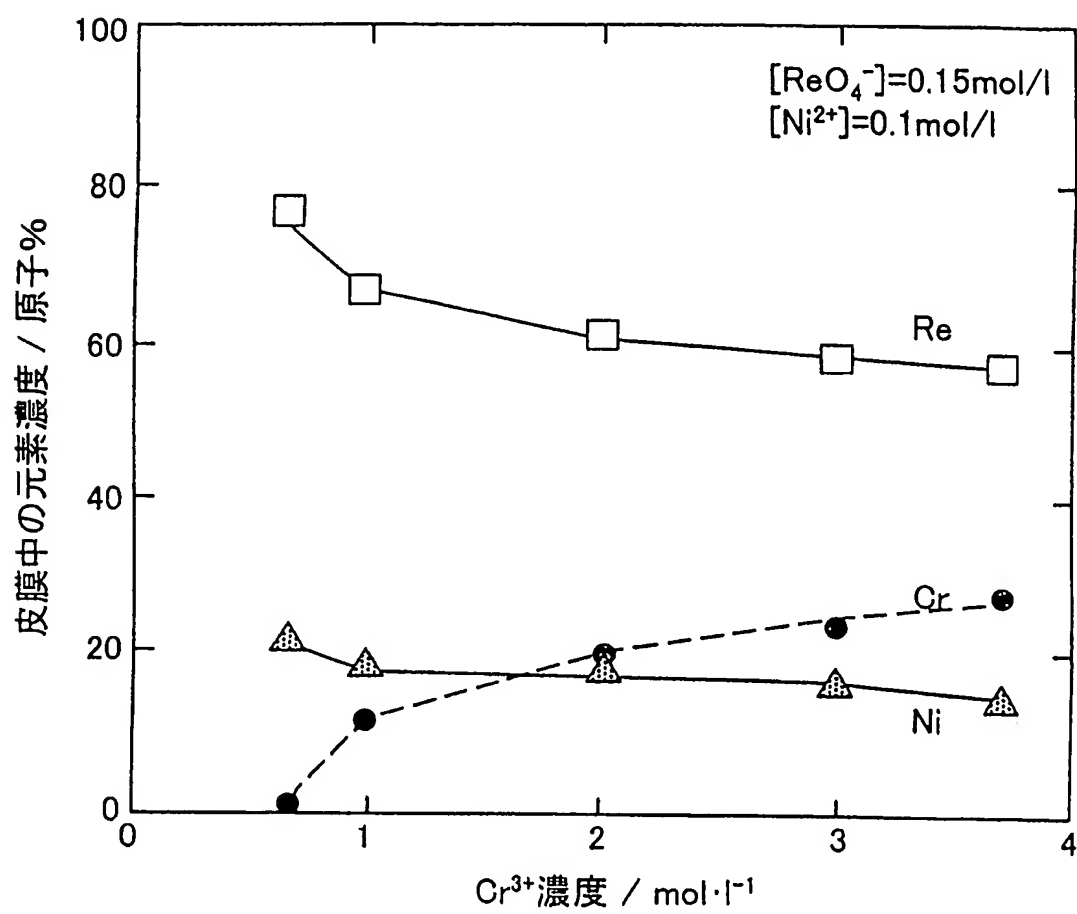
3/4

第3図



4/4

第4図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.  
 PCT/JP03/00353

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C25D3/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl.<sup>7</sup> C25D3/56

 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-302496 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 November, 1997 (25.11.97), (Family: none)	1-13
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.), 18 October, 1988 (18.10.88), & JP 63-111195 A	1-13
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.), 15 November, 1966 (15.11.66), (Family: none)	1-13
A	US 3668083 A (SEL-REX CORP.), 06 June, 1972 (06.06.72), & CH 467340 A & FR 1573421 A & GB 1222562 A & DE 1771734 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 14 February, 2003 (14.02.03)

 Date of mailing of the international search report  
 25 February, 2003 (25.02.03)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/00353

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Hisanori FUKUSHIMA, "Ammonia-sei Kuensan'en Yoku kara no Re-Ni Gokin Denchaku", Kinzoku Hyomen Shori, 1985, Vol.36, No.5, pages 198 to 203	1-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C25D3/56

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C25D3/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-302496 A (旭硝子株式会社) 1997. 11. 25 (ファミリーなし)	1-13
A	US 4778573 A (SHINETSU CHEMICAL CO.) 1988. 10. 18 & JP 63-111195 A	1-13
A	US 3285839 A (AMERICAN CHEM & REFINING CO.) 1966. 11. 15 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US 3 6 6 8 0 8 3 A (SEL-REX CORP.) 1 9 7 2 . 0 6 . 0 6 & CH 4 6 7 3 4 0 A & FR 1 5 7 3 4 2 1 A & GB 1 2 2 2 5 6 2 A & DE 1 7 7 1 7 3 4 A	1 - 1 3
A	福島久哲, アンモニア性クエン酸塩浴からのR e - N i 合金電着, 金属表面処理, 1 9 8 5, 第3 6 巻, 第5号, p. 1 9 8 - 2 0 3	1 - 1 3